

(11)Publication number : 2002-015697
(43)Date of publication of application : 18.01.2002

(51)Int.Cl.

H01J 49/04
G01N 27/62
H01J 49/10

(21)Application number : 2000-198225
(22)Date of filing : 30.06.2000

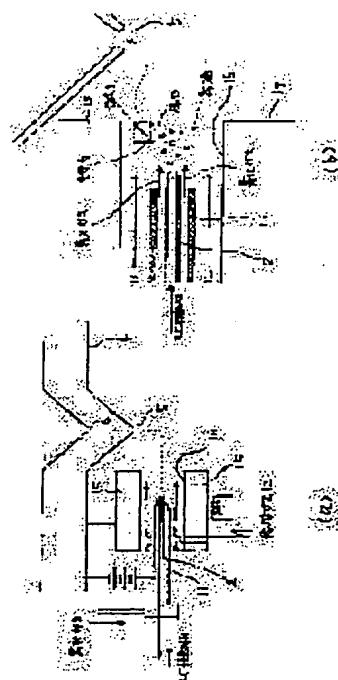
(71)Applicant : JEOL LTD
(72)Inventor : KOBAYASHI TATSUJI.

(54) ELECTROSPRAY ION SOURCE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrospray ion source by which sample droplets and dry gas are easily mixed with each other even when a flying space between a spray nozzle and a counter electrode is not widened, and consequently the sample droplets sprayed can be dried (solvent removal) with good efficiency.

SOLUTION: A tip portion of a spray nozzle is arranged in a substantially concentric or coaxial state inside a cylindrical heater, and a predetermined potential difference is given between the spray nozzle and the inner wall of the cylindrical heater.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 11.04.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and INPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The electrospray ion source characterized by having arranged the point of a atomization nozzle inside a tubed heater.

[Claim 2] Said atomization nozzle is the electrospray ion source according to claim 1 characterized by being mostly installed the said alignment and in the shape of the same axle inside a heater hole.

[Claim 3] The electrospray ion source according to claim 1 or 2 characterized by giving the predetermined potential difference between said

[Claim 4] Claims 1 and 2 characterized by passing the gas for drying a sample solution drop in the jet direction of the sample solution drop spouted from the point of said atomization nozzle, and the direction mostly in agreement (deliquoring-izing), or the electrospray ion source given in three.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the electrospray ion source which can dry efficiently the sample solution drop atomized especially (deliquoring-izing) about the electrospray ion source used by the mass spectrometry.

[0002]

[Description of the Prior Art] The phenomenon which the liquid of electrical conductivity placed into strong electric field sprays automatically from the point of a capillary tube according to an operation of electric field was called electrospray, and was known for many years. The phenomenon of this electrospray is applied to the mass analysis of a solution sample, and it came to be widely used as the electrospray ion source the first half of the 1980s.

[0003] Drawing 1 shows the conventional electrospray ion source. One is solution sample sources of supply, such as liquid chromatograph (LC) equipment and a liquid dispenser, among drawing. The solution sample (for example, LC mobile phase) of the solution sample source of supply 1 is sent to the capillary tube-like capillary tube 2 with the pump which is not illustrated. This capillary tube 2 is made from the metal, and is 200-250 micrometers in the bore of 100 micrometers, and outer diameter. The solution sample sent to the capillary tube 2 is driven according to LC pump or capillarity, is sucked up inside a capillary tube 2, and reaches to the point of this capillary tube 2.

[0004] Between the capillary tube 2 and the counterelectrode 4 of a mass spectrometer 3, the high voltage of several kV is impressed and strong electric field are formed. In an operation of this electric field, electrostatic atomization of the solution sample in a capillary tube 2 is carried out to the space between a capillary tube 2 and a counterelectrode 4 under atmospheric pressure, it serves as an electric charge drop, and is distributed in atmospheric air. The flow rate of the solution sample at this time is per minute five to 10 microliter. Since the electric charge drop generated at this time is the charged particle which solvent molecules gathered for the surroundings of a sample molecule, and became cluster-like, if it applies heat and makes a solvent molecule evaporate, it can be used only as the ion of a sample molecule.

[0005] As an approach of making sample ion from an electric charge drop, the nitrogen gas heated at about 70 degrees C is supplied to the space between a capillary tube 2 and a counterelectrode 4, and there are an approach of making the solvent of a drop evaporating by carrying out electrostatic atomization of the electric charge drop there, a method of heating the sampling orifice 5 prepared in the counterelectrode 4 of a mass spectrometer 3 at about 80 degrees C, and making the solvent of an electric charge drop evaporate with the radiant heat, etc. These approaches are called ion evaporation.

[0006] The sample ion generated by ion evaporation is incorporated inside a mass spectrometer 3 from the sampling orifice 5 prepared in the counterelectrode 4. In order to introduce the sample ion under atmospheric pressure into the vacuous mass spectrometer 3, a differential-pumping wall is constituted. That is, the partition surrounded by the sampling orifice 5 and the skimmer orifice 6 is exhausted by about 200Pa with the rotary pump (RP) which is not illustrated. Moreover, the partition surrounded by the skimmer orifice 6 and the septum 7 is exhausted by about 1Pa with the turbo molecular pump (TMP) which is not illustrated. And the latter part of a septum 7 is exhausted by about 10 - 3Pa by TMP, and the mass analysis section 8 is placed.

[0007] Moreover, the ring lens 9 for preventing diffusion of sample ion is placed, and when sample ion is a cation and a forward electrical potential difference and sample ion are anions, a negative electrical potential difference is impressed to the partition of the low vacuum surrounded by the sampling orifice 5 and the skimmer orifice 6. Moreover, the ion guide 10 for leading sample ion to the mass analysis section 8 is put on the partition of the medium vacuum surrounded by the skimmer orifice 6 and the septum 7, and high-frequency voltage is impressed to it.

[0008] By taking such a configuration, it became possible to apply the phenomenon of electrospray to the ion source of a mass spectrometer.

[0009] The description of the electrospray ion source is in the point that it is the very soft ionizing method apply heat or do not make a high energy particle collide, on the occasion of ionization of a sample molecule. Therefore, it can ionize easily as multicharged ion, without destroying most strong polar biopolymers of a peptide, protein, a nucleic acid, etc. Moreover, since it is multicharged ion, molecular weight is able to measure with a mass spectrometer with at least 10,000 or more comparatively small things.

[0010] Drawing 2 shows the modification in the case of making ion evaporation perform in the conventional electrospray ion source. since these enabled it to correspond to the sample flow rate for 1 - 1000 microliter/, it is what formed the atomization nozzle 11 for passing atomization gas in the perimeter of a capillary tube 2, and the sample solution of the large flow rate of ten or more microliter which cannot be atomized only by the electric-field force was constituted so that it might be made to atomize compulsorily and completely by atomization gas — it is the latest system comparatively. In these examples, the physical relationship of the heater 13 which heats the dry gas 12 for drying a sample solution drop (deliquoring-izing), and a counterelectrode 4 is elaborated. That is, in (a) of drawing 2, the axis of the atomization nozzle 11, the axis of a heater 13, and the axis of the sampling orifice 5 prepared in the counterelectrode 4 are arranged so that each other may be intersected at an angle of slant. Moreover, in (b) of drawing 2, it is arranged so that the dry gas 12 from which the axis of the atomization nozzle 11 and the axis of the sampling orifice 5 prepared in the counterelectrode 4 were heated by each from slanting back at the annular heater 14 in the form of following to the point of an intersection and the atomization nozzle 11 at the right angle may blow off.

[0011]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In such a configuration, the trouble of the conventional electrospray ion source is that desiccation (deliquoring-izing) of the drop by which the sample solution drop which blows off from a atomization nozzle, and the dry gas which blows off from a heater could not be easily mixed with each other, and was atomized was not fully performed. Consequently, while the particle size of a drop had been large, the sample solution will be introduced into a mass spectrometer and there was a problem that an ion beam was hard to be stabilized within a mass spectrometer. Moreover, since it could not ionize with the charged particle and even the last ion detector of a mass spectrometer could not reach, the drop with a big particle size did not contribute to improvement in equipment sensibility, but had the problem that the detection sensitivity of sample ion was low. moreover, when especially the flow rate of the sample solution is large Since the large flight space between the atomization nozzles 11 and counterelectrodes 4 containing a capillary tube 2 needed to be taken in order to gather the effectiveness of desiccation (deliquoring-

izing) of the atomized drop. There was a problem that sensibility will fall after all, by spreading a sample in the air, if the problem that the potential difference between the atomization nozzle 11 and a counterelectrode 4 must be greatly set up so that the field strength for ionization may not fall, and flight distance are long.

[0012] Even if the purpose of this invention does not take the large flight space between the atomization nozzle 11 and a counterelectrode 4 in view of the point mentioned above, it is to offer the electrospray ion source which can dry efficiently the sample solution drop which the dry gas was easily mixed with the sample solution drop, consequently was atomized (deliquoring-izing).

[0013]

[Means for Solving the Problem] In order to attain this purpose, the electrospray ion source concerning this invention is characterized by having arranged the point of a atomization nozzle inside a tubed heater.

[0014] Moreover, said atomization nozzle is characterized by being mostly installed the said alignment and in the shape of the same axle inside a heater hole.

[0015] Moreover, between said atomization nozzle and the tubed heater wall, it is characterized by giving the predetermined potential difference.

[0016] Moreover, it is characterized by passing the gas for drying a sample solution drop in the jet direction of the sample solution drop spouted from the point of said atomization nozzle, and the direction mostly in agreement (deliquoring-izing).

[0017]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the gestalt of operation of this invention is explained with reference to a drawing. Drawing 3 shows one example of the electrospray ion source concerning this invention. Among these, (a) is the general drawing of one example and (b) is the enlarged drawing of the principal part. Among drawing 3 (a), the axis of the atomization nozzle 11 containing a capillary tube 2 and the axis of the sampling orifice 5 prepared in the counterelectrode 4 of a mass spectrometer are arranged so that each other may be intersected at a right angle. Between the atomization nozzle 11 containing a capillary tube 2, and the counterelectrode 4, the high voltage of several kV is impressed and strong electric field are formed. Electrostatic atomization of the solution sample inside the atomization nozzle 11 containing a capillary tube 2 (for example, LC mobile phase) is carried out to the space between the atomization nozzles 11 and counterelectrodes 4 which contain a capillary tube 2 under atmospheric pressure, it becomes an electric charge drop, and an operation of this electric field distributes in a dry gas 12. The flow rate of the solution sample at this time is per minute one to 1000 microliter. Since the electric charge drop generated at this time is the charged particle which solvent molecules gathered for the surroundings of a sample molecule, and became cluster-like, if it applies heat and makes a solvent molecule evaporate, it can be used only as the ion of a sample molecule.

[0018] From this charged particle, the point of the atomization nozzle 11 containing a capillary tube 2 is inserted in the middle of the heater hole of the shape of a cylinder of the tubed heater 15, and is being mostly arranged and fixed the said alignment and in the shape of the same axle in order to remove a solvent molecule. Since the potential of the tubed heater 15 is set up so that it may become the counterelectrode 4 and same electric potential of a mass spectrometer, electric field strong between the atomization nozzle 11 containing a capillary tube 2 and the wall 16 of the tubed heater 15 occur, and the sample solution drop which electrostatic atomization was carried out and was charged from the point of the atomization nozzle 11 containing a capillary tube 2 is diffused toward the direction of a wall of the tubed heater 15.

[0019] In addition, when being electrified by the charged particle to generate when, as for the potential at this time, electrified by the charged particle to generate so that the potential of the tubed heater 15 may turn into potential by the side of minus to the potential of the atomization nozzle 11 containing a capillary tube 2 and, the potential of the tubed heater 15 is set up so that it may become the potential by the side of plus to the potential of the atomization nozzle 11 containing a capillary tube 2. The example of drawing 3 (a) shows the case where the charged particle to generate takes on positive charge.

[0020] It is flowing in the jet direction of the sample solution drop from the atomization nozzle 11 where the dry gases 12, such as nitrogen gas heated at the tubed heater 15, contain a capillary tube 2 in a heater hole (perimeter of the atomization nozzle 11), and the direction mostly in agreement. the dry gas 12 which flows the inside (perimeter of the atomization nozzle 11) of the radiant heat from the tubed heater 15, and a heater hole according to an operation of electric field which mentioned the electrified sample solution drop above while being efficiently spread to the space of a narrow heater hole — being mixed — desiccation (deliquoring-izing) of a sample solution drop is performed. And after the counterelectrode 4 of a mass spectrometer is carried without having ridden the flow of the dry gas 12 which flows the surroundings of the atomization nozzle 11, having been washed away towards the lower stream of a river, and colliding with the internal surface 16 of the tubed heater 15 directly, vacuum differential pressure absorbs towards the inside of the vacuum chamber of a mass spectrometer from the sampling orifice 5.

[0021] The thing illustrating this situation is drawing 3 (b). According to the synthetic force of the electric-field force and a wind force, being spread in the direction of the slanting front, in deliquoring-ization, the electrified sample solution drop is incorporated in the vacuum chamber of a mass spectroscope from the sampling orifice 5 of the counterelectrode of a mass spectrometer, after drying well and becoming sample ion, a lifting and.

[0022] Thus, with the help of the electric field generated in this invention between the atomization nozzle 11 containing a capillary tube 2, and the internal surface 16 of the tubed heater 15, even if it is narrow space like a heater hole, the sample solution drops by which electrostatic atomization was carried out tend [very] to be scattered, as a result, since it is mixed with the dry gas 12 which flows a perimeter very well, it can be efficient and a sample solution drop can be dried (deliquoring-izing). Consequently, it is not necessary to take the large flight space of a sample solution drop anew for desiccation (deliquoring-izing) of a sample solution drop. Since the atomization nozzle 11 containing a capillary tube 2 and the sampling orifice 5 prepared in the counterelectrode 4 can be made to approach each other By controlling well the value of the potential difference which should be impressed between the atomization nozzle 11 containing a capillary tube 2, and the sampling orifice 5 prepared in the counterelectrode 4, the electrification sample which came out of the tubed heater 15 can be efficiently drawn in the sampling orifice 5.

[0023] In this way, although the sample ion generated by efficient ion evaporation is incorporated inside a mass spectroscope from the sampling orifice 5 prepared in the counterelectrode 4, since it is carried out with the completely same configuration as the conventional mass analysis approach that the step was shown by drawing 1 after being incorporated, explanation is omitted.

[0024] In addition, in the above-mentioned example, although the internal surface 16 of the tubed heater 15 used the cylinder-like thing, this invention is not limited to it. For example, the internal surface of a heater hole may be a polyhedron-like, and the part may lack it in the shape of a slit.

[0025] Moreover, although the location of the atomization nozzle 11 containing a capillary tube 2 was considered as immobilization in the above-mentioned example, according to the class of mobile phase and its flow rate from solution sample sources of supply, such as liquid chromatograph (LC) equipment and a liquid dispenser, a location may be set up movable.

[0026] Moreover, the physical relationship of the axis of the atomization nozzle 11 containing a capillary tube 2 and the axis of the sampling orifice 5 does not necessarily need to be limited perpendicularly.

[0027] Moreover, the potential of the counterelectrode 4 of a mass spectrometer 3 and the potential of the tubed heater 15 may not necessarily be the same potentials.

[0028] Moreover, the atomization nozzles 11 containing a capillary tube 2 do not completely [as the heater hole of the tubed heater 15] need to be the said alignment and the same axle.

[0029]

[Effect of the Invention] As stated above, according to the electrospray ion source of this invention Since the point of a atomization nozzle is mostly arranged the said alignment and in the shape of the same axle in the heater hole of a tubed heater and the predetermined potential difference was moreover given between the atomization nozzle and the tubed heater Even if it did not take the large flight space between a atomization nozzle and a counterelectrode, it becomes possible to diffuse and dry the atomized sample solution drop efficiently (deliquoring-izing), and improvement in the sensibility of a mass spectroscope could be aimed at.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is drawing showing the conventional electrospray ion source.

[Drawing 2] It is drawing showing another example of the conventional electrospray ion source.

[Drawing 3] It is drawing showing one example of the electrospray ion source concerning this invention.

[Description of Notations]

1 ... a solution sample source of supply and 2 ... a capillary tube and 3 ... a mass spectroscope and 4 ... a counterelectrode and 5 ... a sampling orifice and 6 ... a skimmer orifice and 7 ... a septum and 8 ... the mass analysis section and 9 ... a ring lens and 10 ... an ion guide and 11 ... a atomization nozzle and 12 ... a dry gas and 13 ... a heater and 14 — ... — an annular heater and 15 — ... — a tubed heater and 16 — ... — an internal surface.

[Translation done.]

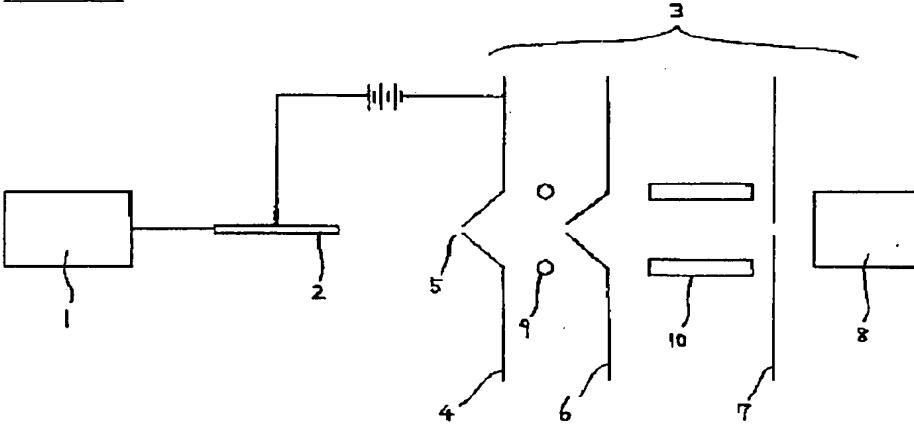
* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

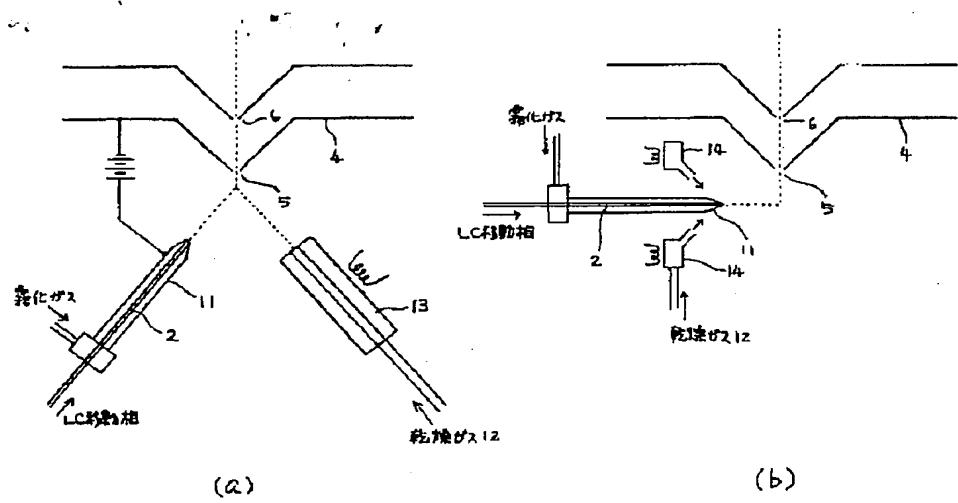
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

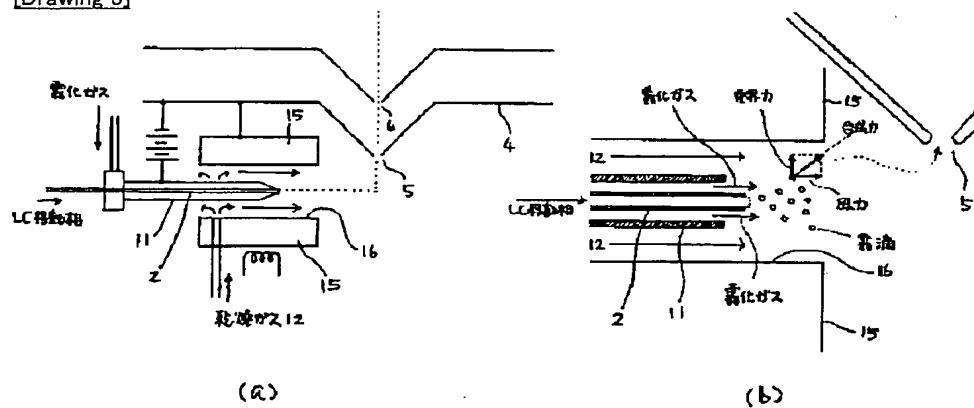
[Drawing 1]



[Drawing 2]



[Drawing 2]



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-15697

(P2002-15697A)

(43) 公開日 平成14年1月18日 (2002.1.18)

(51) Int.Cl.
H 01 J 49/04
G 01 N 27/62
H 01 J 49/10

識別記号

F I
H 01 J 49/04
C 01 N 27/62
H 01 J 49/10

データコード* (参考)
5 C 0 3 8
C
X

審査請求 未請求 請求項の数4 ○ L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2000-198225 (P2000-198225)
(22) 出願日 平成12年6月30日 (2000.6.30)

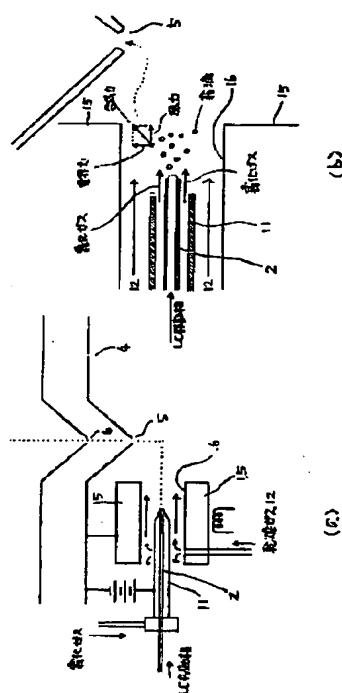
(71) 出願人 000004271
日本電子株式会社
東京都昭島市武蔵野3丁目1番2号
(72) 発明者 小林達次
日本電子株式会社内
F ターム (参考) 5C038 EE02 EF04 EF26 GC08 GH05
GH08 GH09 GH11

(54) 【発明の名称】 エレクトロスプレー・イオン源

(57) 【要約】

【課題】 霧化ノズルと対向電極の間の飛行空間を大きく取らなくても、試料液滴と乾燥ガスが容易に混じり合い、その結果、霧化した試料液滴を効率良く乾燥（脱溶媒化）させることのできるエレクトロスプレー・イオン源を提供する。

【解決手段】 霧化ノズルの先端部を筒状ヒーターの内側にほぼ同心・同軸状に配置し、霧化ノズルと筒状ヒーター内壁との間には、所定の電位差を与えるようにした。



【特許請求の範囲】

【請求項1】霧化ノズルの先端部を筒状ヒーターの内側に配置したことを特徴とするエレクトロスプレー・イオン源。

【請求項2】前記霧化ノズルは、ヒーター穴の内側にはほぼ同心・同軸状に設置されていることを特徴とする請求項1記載のエレクトロスプレー・イオン源。

【請求項3】前記霧化ノズルと筒状ヒーター内壁との間には、所定の電位差が与えられていることを特徴とする請求項1または2記載のエレクトロスプレー・イオン源。

【請求項4】前記霧化ノズルの先端部から噴出する試料液滴の噴出方向とほぼ一致する方向に、試料液滴を乾燥（脱溶媒化）させるためのガスを流すようにしたことを特徴とする請求項1、2、または3記載のエレクトロスプレー・イオン源。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、質量分析法で用いられるエレクトロスプレー・イオン源に関し、特に、霧化した試料液滴を、効率良く乾燥（脱溶媒化）させることのできるエレクトロスプレー・イオン源に関する。

【0002】

【従来の技術】強い電界の中に置かれた電気伝導性の液体が電界の作用によって毛管の先端部から自然に噴霧する現象は、エレクトロスプレーと呼ばれ、古くから知られていた。1980年代前半、このエレクトロスプレーという現象が溶液試料の質量分析に応用され、エレクトロスプレー・イオン源として広く用いられるようになった。

【0003】図1は、従来のエレクトロスプレー・イオン源を示したものである。図中、1は、液体クロマトグラフ（LC）装置や溶液溜などの溶液試料供給源である。溶液試料供給源1の溶液試料（例えばLC移動相）は、図示しないポンプなどによって毛管状のキャビラリー2に送られる。このキャビラリー2は、金属で作られており、内径100μm、外径200～250μmである。キャビラリー2に送られた溶液試料は、LCポンプまたは毛管現象により駆動されて、キャビラリー2の内部に吸い上げられ、該キャビラリー2の先端部まで到達する。

【0004】キャビラリー2と質量分析装置3の対向電極4の間には、数kVの高電圧が印加されていて、強い電界が形成されている。この電界の作用で、キャビラリー2の中の溶液試料は、大気圧下、キャビラリー2と対向電極4の間の空間に静電噴霧され、荷電液滴となって大気中に分散する。このときの溶液試料の流量は、毎分5～10マイクロリットルである。このとき生成する荷電液滴は、試料分子の回りに溶媒分子が集まってクラスター状になった帶電粒子なので、熱を加えて溶媒分子を

気化させると、試料分子のイオンだけにすることができます。

【0005】荷電液滴から試料イオンを作る方法としては、キャビラリー2と対向電極4の間の空間に70°C程度に加熱した窒素ガスを供給し、そこに荷電液滴を静電噴霧することによって液滴の溶媒を気化させる方法や、質量分析装置3の対向電極4に設けられたサンプリング・オリフィス5を80°C程度に加熱して、その輻射熱で荷電液滴の溶媒を気化させる方法などがある。これらの方法をイオン・エバボレーションと呼んでいる。

【0006】イオン・エバボレーションによって生成した試料イオンは、対向電極4に設けられたサンプリング・オリフィス5から質量分析装置3の内部に取り込まれる。大気圧下の試料イオンを真空の質量分析装置3に導入するために、差動排気壁が構成される。すなわち、サンプリング・オリフィス5とスキマー・オリフィス6で囲まれた区画は図示しないロータリー・ポンプ（RP）で200Pa程度に排気されている。また、スキマー・オリフィス6と隔壁7で囲まれた区画は図示しないターボ・モレキュラー・ポンプ（TMP）で1Pa程度に排気されている。そして、隔壁7の後段は、TMPによって10⁻³Pa程度に排気され、質量分析部8が置かれている。

【0007】また、サンプリング・オリフィス5とスキマー・オリフィス6で囲まれた低真空の区画には、試料イオンの拡散を防ぐためのリングレンズ9が置かれている、試料イオンが正イオンの場合には正電圧、試料イオンが負イオンの場合には負電圧が印加されるようになっている。また、スキマー・オリフィス6と隔壁7で囲まれた中真空の区画には、試料イオンを質量分析部8まで導くためのイオンガイド10が置かれ、高周波電圧が印加されている。

【0008】このような構成を採ることにより、エレクトロスプレーという現象を質量分析装置のイオン源に応用することが可能になった。

【0009】エレクトロスプレー・イオン源の特徴は、試料分子のイオン化に際して、熱をかけたり高エネルギー粒子を衝突させたりしない非常にソフトなイオン化法であるという点にある。従って、ペプチド、タンパク質、核酸などの極性の強い生体高分子をほとんど破壊することなく、多価イオンとして容易にイオン化することができる。また、多価イオンなので、分子量が1万以上のものでも、比較的小型な質量分析装置で測定することができる。

【0010】図2は、従来のエレクトロスプレー・イオン源においてイオン・エバボレーションを行なわせる場合の変形例を示している。これらは、1～1000マイクロリットル/分の試料流量に対応できるようにするために、キャビラリー2の周囲に霧化ガスを流すための霧化ノズル11を設けたもので、電界力だけでは霧化しき

れない10マイクロリットル以上の大流量の試料溶液を、霧化ガスによって強制的かつ完全に霧化させるように構成した、比較的最近のシステムである。これらの例では、試料液滴を乾燥（脱溶媒化）させるための乾燥ガス12を加熱するヒーター13と、対向電極4との位置関係に工夫が凝らされている。すなわち、図2の(a)では、霧化ノズル11の軸線と、ヒーター13の軸線と、対向電極4に設けられたサンプリング・オリフィス5の軸線とが、お互いに斜めの角度で交差するように配置されている。また、図2の(b)では、霧化ノズル11の軸線と、対向電極4に設けられたサンプリング・オリフィス5の軸線とが、お互いに直角に交わり、かつ、霧化ノズル11の先端部に対して、斜め後方から後追いの形で、環状ヒーター14で加熱された乾燥ガス12が吹き出すように配置されている。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】このような構成において、従来のエレクトロスプレー・イオン源の問題点は、霧化ノズルから吹き出す試料液滴とヒーターから吹き出す乾燥ガスとがお互いに混じり合いにくく、霧化された液滴の乾燥（脱溶媒化）が十分に行なわれなかつたことである。その結果、液滴の粒径が大きいま、質量分析計に試料溶液が導入されてしまい、質量分析計内でイオンビームが安定しづらいという問題があった。また、粒径の大きな液滴は、帶電粒子のままでイオン化せず、質量分析計の最終イオン検出器まで行き着くことができないので、装置感度の向上に寄与せず、試料イオンの検出感度が低いという問題があった。また、特に試料溶液の流量が大きい場合には、霧化された液滴の乾燥（脱溶媒化）の効率を上げるために、キャピラリー2を含む霧化ノズル11と対向電極4との間の飛行空間を大きく取る必要があったので、イオン化のための電界強度が低下しないように霧化ノズル11と対向電極4との間の電位差を大きく設定しなければならないという問題や、飛行距離が長いと試料が空中に拡散し、結局、感度が低下してしまうという問題があった。

【0012】本発明の目的は、上述した点に鑑み、霧化ノズル11と対向電極4との間の飛行空間を大きく取らなくても、試料液滴と乾燥ガスが容易に混じり合い、その結果、霧化した試料液滴を効率良く乾燥（脱溶媒化）させることのできるエレクトロスプレー・イオン源を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】この目的を達成するため、本発明にかかるエレクトロスプレー・イオン源は、霧化ノズルの先端部を筒状ヒーターの内側に配置したことを特徴としている。

【0014】また、前記霧化ノズルは、ヒーター穴の内側にはほぼ同心・同軸状に設置されていることを特徴としている。

【0015】また、前記霧化ノズルと筒状ヒーター内壁との間には、所定の電位差が与えられていることを特徴としている。

【0016】また、前記霧化ノズルの先端部から噴出する試料液滴の噴出方向とほぼ一致する方向に、試料液滴を乾燥（脱溶媒化）させるためのガスを流すようにしたことを特徴としている。

【0017】

【発明の実施の形態】以下、図面を参照して、本発明の実施の形態を説明する。図3は、本発明にかかるエレクトロスプレー・イオン源の一実施例を示したものである。このうち、(a)は一実施例の全体図、(b)は主要部の拡大図である。図3(a)中、キャピラリー2を含む霧化ノズル11の軸線と、質量分析計の対向電極4に設けられたサンプリング・オリフィス5の軸線とは、お互いに直角に交差するように配置されている。キャピラリー2を含む霧化ノズル11と対向電極4の間には、数kVの高電圧が印加されていて、強い電界が形成されている。この電界の作用により、キャピラリー2を含む霧化ノズル11の内部の溶液試料（例えばLC移動相）は、大気圧下、キャピラリー2を含む霧化ノズル11と対向電極4との間の空間に静電噴霧され、荷電液滴となって乾燥ガス12の中に分散される。このときの溶液試料の流量は、毎分1~1000マイクロリットルである。このとき生成する荷電液滴は、試料分子の回りに溶媒分子が集まってクラスター状になった帶電粒子なので、熱を加えて溶媒分子を気化させると、試料分子のイオンだけにことができる。

【0018】この帶電粒子から溶媒分子を取り除く目的で、キャピラリー2を含む霧化ノズル11の先端部は、筒状ヒーター15の円筒状のヒーター穴の中程に挿入され、ほぼ同心・同軸状に配置・固定されている。筒状ヒーター15の電位は、質量分析計の対向電極4と同電位になるように設定されているため、キャピラリー2を含む霧化ノズル11と筒状ヒーター15の内壁16との間には強い電界が発生し、キャピラリー2を含む霧化ノズル11の先端部から静電噴霧されて帶電した試料液滴は、筒状ヒーター15の内壁方向に向かって拡散される。

【0019】尚、このときの電位は、生成する帶電粒子が正の電荷を帯びる場合は、筒状ヒーター15の電位はキャピラリー2を含む霧化ノズル11の電位に対してマイナス側の電位になるように、また、生成する帶電粒子が負の電荷を帯びる場合は、筒状ヒーター15の電位はキャピラリー2を含む霧化ノズル11の電位に対してプラス側の電位になるように設定される。図3(a)の例は、生成する帶電粒子が正の電荷を帯びている場合を示している。

【0020】ヒーター穴の中（霧化ノズル11の周囲）には、筒状ヒーター15によって加熱された窒素ガスな

どの乾燥ガス12が、キャピラリー2を含む霧化ノズル11からの試料液滴の噴出方向とほぼ一致する方向に流れている。帶電した試料液滴は、上述したような電界の作用により、狭いヒーター穴の空間に効率良く拡散されると共に、筒状ヒーター15からの輻射熱、およびヒーター穴の中（霧化ノズル11の周囲）を流れる乾燥ガス12との混じり合いによって、試料液滴の乾燥（脱溶媒化）が行なわれる。そして、霧化ノズル11の回りを流れる乾燥ガス12の流れに乗って下流に向けて押し流され、筒状ヒーター15の内壁面16には直接衝突することなく、質量分析計の対向電極4まで運ばれた後、真空差圧により、サンプリング・オリフィス5から質量分析計の真空室内に向けて吸い込まれる。

【0021】このようすを図示したものが図3(b)である。帶電した試料液滴は、電界力と風力との合成功により、斜め前方方向に拡散しながら、脱溶媒化を起こし、良く乾燥されて試料イオンとなつた後、質量分析計の対向電極のサンプリング・オリフィス5から質量分析装置の真空室内に取り込まれる。

【0022】このように、本発明では、キャピラリー2を含む霧化ノズル11と筒状ヒーター15の内壁面16との間に発生する電界の助けにより、ヒーター穴のような狭い空間であっても、静電噴霧された試料液滴が非常に散らばりやすく、結果的に、周囲を流れる乾燥ガス12と極めて良く混じり合うので、高効率で試料液滴の乾燥（脱溶媒化）を行なわせることができる。その結果、試料液滴の乾燥（脱溶媒化）のために、改めて試料液滴の飛行空間を大きく取る必要がなく、キャピラリー2を含む霧化ノズル11と対向電極4に設けられたサンプリング・オリフィス5とをお互いに接近させることができるので、キャピラリー2を含む霧化ノズル11と対向電極4に設けられたサンプリング・オリフィス5との間に印加すべき電位差の値をうまく制御することで、筒状ヒーター15を出た帶電試料を効率良くサンプリング・オリフィス5に引き込むことができる。

【0023】こうして、効率の良いイオン・エバボレーションによって生成した試料イオンは、対向電極4に設けられたサンプリング・オリフィス5から質量分析装置の内部に取り込まれるが、取り込まれて以降のステップは、図1で示したような従来の質量分析方法と全く同じ構成で行なわれるので、説明を省略する。

【0024】尚、上記実施例では、筒状ヒーター15の内壁面16が円筒状のものを使用したが、本発明はそれ

に限定されるものではない。たとえば、ヒーター穴の内壁面は多面体状であっても良いし、一部がスリット状に欠けていても良い。

【0025】また、上記実施例では、キャピラリー2を含む霧化ノズル11の位置は固定としたが、液体クロマトグラフ(LC)装置や溶液溜などの溶液試料供給源からの移動相の種類やその流量に応じて、位置を移動可能に設定しても良い。

【0026】また、キャピラリー2を含む霧化ノズル11の軸線と、サンプリング・オリフィス5の軸線との位置関係は、必ずしも垂直に限定されなくても良い。

【0027】また、質量分析計3の対向電極4の電位と筒状ヒーター15の電位は、必ずしも同じ電位でなくても良い。

【0028】また、キャピラリー2を含む霧化ノズル11は、筒状ヒーター15のヒーター穴と完全に同心・同軸である必要はない。

【0029】

【発明の効果】以上述べたごとく、本発明のエレクトロスプレー・イオン源によれば、霧化ノズルの先端部を筒状ヒーターのヒーター穴にほぼ同心・同軸状に配置し、しかも、霧化ノズルと筒状ヒーターとの間に所定の電位差を与えるようにしたので、霧化ノズルと対向電極の間の飛行空間を大きく取らなくても、霧化した試料液滴を効率良く拡散・乾燥（脱溶媒化）させることができることになり、質量分析装置の感度の向上を図ることができるようになった。

【図面の簡単な説明】

【図1】従来のエレクトロスプレー・イオン源を示す図である。

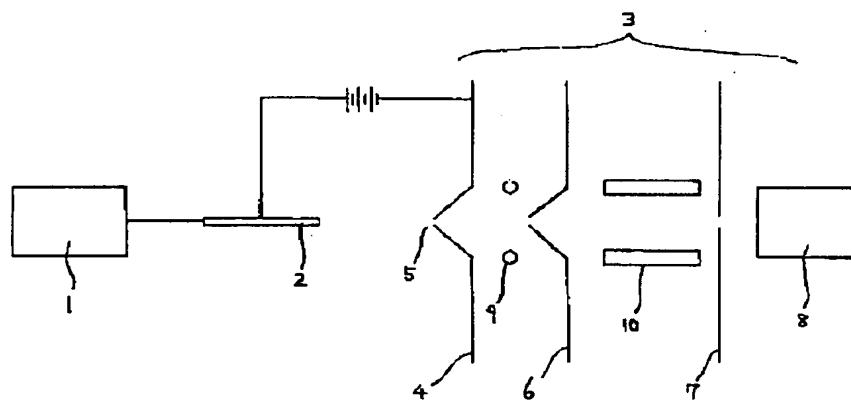
【図2】従来のエレクトロスプレー・イオン源の別の例を示す図である。

【図3】本発明にかかるエレクトロスプレー・イオン源の一実施例を示す図である。

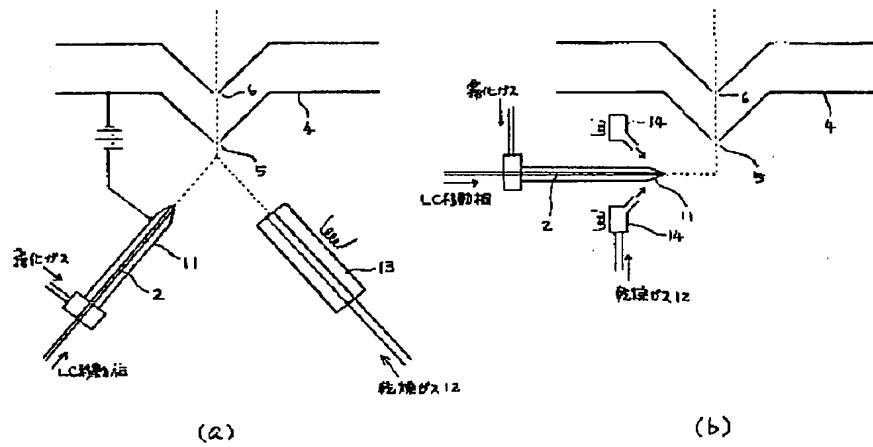
【符号の説明】

1 溶液試料供給源、2 キャピラリー、3 質量分析装置、4 対向電極、5 サンプリング・オリフィス、6 スキマー・オリフィス、7 隔壁、8 質量分析部、9 リングレンズ、10 イオンガイド、11 霧化ノズル、12 乾燥ガス、13 ヒーター、14 環状ヒーター、15 筒状ヒーター、16 内壁面。

【図1】



【図2】



【図3】

